

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-151592

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

C10M173/02  
F16B 33/06  
//(C10M173/02  
C10M103:06 )  
C10N 10:04  
C10N 10:12  
C10N 20:00  
C10N 40:36

(21)Application number : 06-296512

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1994

(72)Inventor : KAGIMOTO YOSHIMI

## (54) LUBRICATING FILM MATERIAL, PRODUCTION OF LUBRICATING FILM AND BOLT AND NUT HAVING LUBRICATING FILM APPLIED THERETO

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a bolt and a nut capable of forming a lubricating film good in lubricity up to high temperatures without causing the stickiness with moisture and causing the sticking.

CONSTITUTION: This lubricating film material is constituted of at least either of potassium tungstate and potassium molybdate and hydrated and solidified calcium sulfate as principal components. The lubricating film is formed by mixing an aqueous solution of at least either of the potassium tungstate and potassium molybdate with a mixture of the calcium sulfate with water and spraying or coating the surface of a material therewith. The sticking of a bolt and a nut is prevented by applying the lubricating film comprising the lubricating film material thereto and tightening both.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-151592

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 173/02				
F 1 6 B 33/06		Z		
// (C 1 0 M 173/02				
103:06)				
C 1 0 N 10:04				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-296512	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成6年(1994)11月30日	(72)発明者	健本 良実 長崎市深堀町5丁目717番1号 三菱重工 業株式会社長崎研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂間 暁 (外1名)

(54)【発明の名称】 潤滑皮膜材、潤滑皮膜の製造方法及び潤滑皮膜を施したボルト・ナット

(57)【要約】

【目的】 高温に至るまで潤滑性が良好で湿分にべたつくことがない潤滑皮膜を形成し、また固着することがないボルト・ナットを提供する。

【構成】 タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれか及び水和して固化した硫酸カルシウムを主成分として潤滑皮膜材を構成する。タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかの水溶液と硫酸カルシウムと水の混合物とを混合した上材料表面に吹付け又は塗布して潤滑皮膜を形成する。前記潤滑皮膜材よりなる潤滑皮膜をボルト・ナットに施した上締付けてボルト・ナットの固着を防止する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれか及び水和して固化した硫酸カルシウムとを主成分とすることを特徴とする潤滑皮膜材。

【請求項2】 タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかの水溶液と硫酸カルシウムと水の混合物とを混合した上材料表面に吹付け又は塗布することを特徴とする潤滑皮膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の潤滑皮膜材よりなる潤滑皮膜を施した上締付けたことを特徴とするボルト・ナット。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ボイラ構造物の支持金物等の固定用ボルト・ナット、その他高温での摺動面一般に適用可能な潤滑皮膜、潤滑皮膜の製造方法及び潤滑皮膜を施したボルト・ナットに関する。

【0002】

【従来の技術】ボイラ構造物の支持金物等の固定用ボルトは、定期点検や補修工事の際には取り外す必要がある。しかし、長い期間高温雰囲気置かれるために、ねじ部分の固着を起して取外しが困難になる場合があり、特に使用温度が高くなるほどこの傾向が顕著である。ねじの固着防止のために、二硫化モリブデンや酸化鉛、金属微粉末等を主成分とする潤滑剤が市販されているが、その効果は充分ではない。

【0003】こうした問題点を解決できる高温用の固体潤滑剤としては、タングステン酸カリウム、モリブデン酸カリウム等の2種類以上の金属元素を含む酸化物が優れた特性を示すことが明らかになっている。しかし、これをねじ面の固着防止用潤滑剤として実用に供した例はなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】タングステン酸カリウムおよびモリブデン酸カリウムは優れた潤滑剤としての特性を示すが、実用化する場合の問題点として次のようなものがあった。

【0005】1. 油に溶けないし、油に溶けないばかりでなく、メタノール、アセトン等の溶媒にも不溶である。従って、タングステン酸カリウムやモリブデン酸カリウムを単独で皮膜とする場合に適当な溶媒がない。タングステン酸カリウム及びモリブデン酸カリウムは水溶性であるため、水を溶媒として皮膜を形成させることができれば良いのであるが、その場合、溶媒を発揮させてタングステン酸カリウム又はモリブデン酸カリウムのみを材料表面に残すことが難しい。単純に水の蒸発を待てば長時間を要するし、加熱すると濃縮された水滴の表面からタングステン酸カリウム又はモリブデン酸カリウムが析出して皮膜を作り、その下に封じ込められた水の圧

力で皮膜が弾かれて脱落してしまう。

【0006】2. 多湿時には大気中の水分を吸収して、液状になってしまう。そのため、取り扱い時に液状になった皮膜が取れてしまったり、周囲を汚染する。また、周囲の塵埃を皮膜のなかに取り込みやすく、それを除去することができない。

【0007】こうした特性のために、タングステン酸カリウム又はモリブデン酸カリウムは材料表面に皮膜として形成させることが難しく、また、形成された皮膜の保存性が悪かった。

【0008】本発明は、以上の問題点を鑑みてなされたもので、潤滑性の優れた潤滑皮膜材及び潤滑皮膜の製造方法並びに潤滑性の優れた潤滑皮膜を施したボルト・ナットを提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明の潤滑皮膜材は、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれか及び水和して固化した硫酸カルシウムを主成分とすることを特徴とする。

(2) 本発明の潤滑皮膜の製造方法は、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかの水溶液を硫酸カルシウムの水溶液とを混合した上材料表面に吹付け又は塗布することを特徴とする。

(3) 本発明のボルト・ナットは、前記(1)の潤滑皮膜材よりなる潤滑皮膜を施した上締付けたことを特徴とする。

【0010】

【作用】硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )は水と反応して2水塩( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )になり、固化する性質があり、従来造形などに用いられている。本発明においては、硫酸カルシウムとして、無水の硫酸カルシウムを使用することができるが、焼石膏と呼ばれ安価に入手できる焼石膏を用いることもでき、焼石膏には重量比で70%ないし80%の水を混和して使用する。

【0011】前記本発明(1)では、硫酸カルシウムが水和して固化する際に、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかがその中に取り込まれ、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかを含む潤滑性皮膜材が得られる。この皮膜材は、適用される材料表面から形成されていくので、密着性が高く剥かれにくい。しかも、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかが含まれているので、高温に至るまで良好な潤滑性を具備している。また、硫酸カルシウムが水和して固化しているため、大気中の湿分を吸ってもべとつかない皮膜とすることができる。

【0012】良好な潤滑性を示すカリウム塩の中で、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの2種だけは水に良く溶ける。前記本発明(2)では、これらの

少くともいずれかの水溶液を硫酸カルシウムと水の混合物（スラリー又は水溶液）としているので、タングステン酸カリウム、モリブデン酸カリウムと硫酸カルシウムがよく混合した水溶液が得られ、この水溶液を金属材料表面に吹付け又は塗布することによって、高温に至るまで潤滑性のよく密着性が高く、かつ、きれいな皮膜が容易に得られる。また、硫酸カルシウムは水和して固化しているので、大気中の湿分を吸ってもべとつくことがない。

【0013】前記本発明（3）のボルト・ナットでは、前記本発明（1）の潤滑皮膜材よりなる潤滑皮膜を施した上締付けているので、潤滑性の良好な潤滑皮膜によってボルト・ナットの固着を防止することができる。

【0014】なお、前記本発明（2）において、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかの水溶液と硫酸カルシウムと水の混合物を混合した水溶液（以下皮膜形成直前の水溶液という）中で必要とする硫酸カルシウムの総量は、水100グラムに対して25～50グラムとするのが望ましい。即ち、重量比で硫酸カルシウム1に対し水2～4とする。この量は通常造形に使うときの量（70から80％）と比較して少ないが、タングステン酸カリウム又はモリブデン酸カリウムを入れることにより固化しやすくなるので、前記本発明（2）の皮膜形成直前の水溶液において、硫酸カルシウムに対する水の量が2以下では混ぜてから固化するまでの時間が著しく短くなって塗布または吹付ける時間が制限され、反対に、4以上では水分が過剰になって皮膜形成が難しくなるためである。また、硫酸カルシウムと水とを混合して流動性あるスラリーとするために必要な水の量は、硫酸カルシウム100グラムに対して約75グラム程度である。従って、前記本発明（2）における硫酸カルシウムと水の混合物では、水に対して重量比で1.3倍（100／70）程度以下の硫酸カルシウムを用いてスラリー又は水溶液とするのが好ましく、この硫酸カルシウムと水の混合物をタングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかと水の水溶液に混合して皮膜形成直前の水溶液とした時に水を重量比で硫酸カルシウムの2から4倍とすることが好ましい。

【0015】また、前記本発明（2）では、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかの水溶液を作っておき、硫酸カルシウムを水に混合してから間をおかずタングステン酸カリウム水溶液を加え、すぐに刷毛塗り又はスプレーなどで材料表面に塗布するのが望ましい。この場合、硫酸カルシウムの水溶液は水分量が少ないと流動性に乏しく扱いにくいので、同量以上の水で溶かすことが望ましい。

【0016】また、タングステン酸カリウムの水溶液濃度は63％程度、モリブデン酸カリウムの水溶液濃度は61.5％程度が上限であるから、前記本発明（2）に

において出来上がりの皮膜の中のタングステン酸カリウム又はモリブデン酸カリウムの量を多くしようとすると、硫酸カルシウム水溶液に対してタングステン酸カリウム又はモリブデン酸カリウムの水溶液の量を増やすことになる。しかし、前記の通り皮膜形成直前の水溶液では硫酸カルシウム1に対して水分量は4程度までが限界である。従って、前記本発明（2）において皮膜中のタングステン酸カリウムの濃度を最大にしようとすると、タングステン酸カリウム100グラムを水59グラムに溶かしたものと硫酸カルシウム18グラムを水13.5グラムに混合したスラリーを混合することになる。この場合、出来上り皮膜におけるタングステン酸カリウムの重量100グラムは硫酸カルシウムの重量18グラムの約5.5倍となり、皮膜中のタングステン酸カリウムの量（水分を除く）は85％が上限となる。また、モリブデン酸カリウムの水溶液濃度の上限は前記の通りほぼタングステン酸カリウムの水溶液濃度の上限とほぼ同じであるから、皮膜中のモリブデン酸カリウムの量の上限もタングステン酸カリウムの場合とほぼ同様な値となる。

【0017】また更に、前記本発明（2）において、タングステン酸カリウムとモリブデン酸カリウムの少くともいずれかの水溶液と硫酸カルシウムと水の混合物を混ぜた後は固化するのが速いので、短時間に作業する必要がある。したがって、2液式の塗料などのスプレーのように両者を吹付と同時に混和できるようなものが理想的であるが、少量であれば刷毛塗りを行うようにしてもよい。

【0018】

【実施例】本発明の第1の実施例を図1によって説明する。焼石膏（硫酸カルシウム）11の10グラムをフラスコ等の容器10内で同量（10cc）の水12で溶かした50％水溶液と、タングステン酸カリウム21の10グラムをフラスコ等の容器20内で同量（10cc）の水22で溶かした50％水溶液を作っておき、前者に後者を加えて混ぜ、金属材料表面に刷毛塗りして潤滑皮膜を形成する。

【0019】この潤滑皮膜は、「作用」欄で詳述したように、潤滑性がよく、密着性が高く、かつ、きれいな皮膜を形成して固着の防止を効果的に行うことができ、かつ、大気中の湿分を吸ってもべとつくことがない。

【0020】ボルト・ナットを金属材料として本実施例のテストを行った。このボルト・ナットを図2に示す。ボルト1とナット2はいずれもインコロイ800Hでできたもので、M16のねじを切っている。なお、ボルト1側はインコロイ800Hをそのまま使用したものと、ねじ面にクロムめっきを施したものと2種類について行った。なお、図2中、1aはボルト1のねじ部であり、3はボルト1とナット2の間に介装するスペーサである。潤滑皮膜4はボルト1のねじ面1aとナット2の座面に施工し、スペーサ3を挟んでナット2で締め付け

た。そのまま、温度870℃の電気炉中に300時間放置し、取り出して冷却後に固着がないかどうかを調べた。その結果を表1中に実施例1として示す。

\*

ねじ材質	スクリュー材質	ナット材質	潤滑剤	締付トルク	開始トルク	最大トルク	評価
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤A	0.47	14.8	>18	×
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤A	0.93	16.2	>18	×
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤A	1.40		>18	×
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤A	0.47	16.2	>18	×
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤A	0.93	11.4	>18	×
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤A	1.40	14.4	>18	×
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤B	0.47	15.0	15.4	△
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤B	0.93	12.8	16.5	△
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤B	1.40	17.7	17.7	△
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤B	0.47	8.5	11.4	△
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤B	0.93	15.5	15.5	△
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤B	1.40	17.1	17.1	△
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤C	0.47	7.4	7.4	○
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤C	0.93	10.6	10.8	△
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	市販潤滑剤C	1.40	11.9	11.9	△
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤C	0.47	8.6	8.7	○
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤C	0.93	9.4	9.4	○
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	市販潤滑剤C	1.40	11.8	11.8	△
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	実施例1	0.47	2.5	2.5	◎
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	実施例1	0.93	1.5	1.5	◎
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	実施例1	1.40	4.0	4.0	◎
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	実施例1	0.47	2.6	2.6	◎
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	実施例1	0.93	3.2	3.2	◎
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	実施例1	1.40	8.0	8.0	◎
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	実施例2	0.47	2.6	2.6	◎
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	実施例2	0.93	3.1	3.1	◎
インコ4800H	インコ4800H	インコ4800H	実施例2	1.40	6.1	6.1	○
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	実施例2	0.47	4.1	4.1	◎
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	実施例2	0.93	4.2	4.2	◎
インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H(クロムメッキ)	インコ4800H	実施例2	1.40	9.0	9.0	○

トルクの単位はkgf・m

開始トルク：音がしたり、動き始めたときのトルク

最大トルク：ねじが外れるまでで計測された最大トルク

市販潤滑剤A：酸化鉛系（商品名スモコン）

市販潤滑剤B：銅粉末系（商品名ネバーシーズ）

市販潤滑剤C：窒化硼素系（商品名ルービーエヌ）

実施例1：タングステン酸カリウム系

実施例2：モリブデン酸カリウム系

【0022】表1には、同様のことを市販のねじ固着防止用潤滑剤を用いて行った結果を併記しているが、本実施例に係る潤滑皮膜が最も良い値（ねじを外す際のトルクが小さい）を示していて良い評価を得ている。なお、市販潤滑剤Aではねじを外すことができず、市販潤滑剤B、Cについてはねじを外すことはできたものの、その際のトルクが大きかった。

【0023】本発明の第2の実施例は、前記第1の実施例のタングステン酸カルシウムをモリブデン酸カルシウムに置き換えたものであり、前記第1の実施例と同様な作用及び効果を奏することができる。

【0024】なお、前記表1中には、本第2の実施例の

場合を実施例2として示している。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、高温まで潤滑性がよく低く安定した摩擦係数の下ですべりを起こさせることができる潤滑皮膜を形成することができる、またこのような潤滑皮膜を施し固着を防ぐことができるボルト・ナットを提供することができる。従って、本発明によって高温で使用される機器の損傷を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示し、図1(a)、図1(b)及び図1(c)はそれぞれ同実施例の手順を示

す説明図である。

【図 2】前記実施例のテストに用いられたボルト・ナットを示し、図 2 (a) はその全体図、図 2 (b) はボルトのねじ部の断面図である。

【符号の説明】

1 ボルト

1 a ボルトのねじ部

2 ナット

\* 3 スペーサ

4 潤滑皮膜

10 容器

11 焼石膏

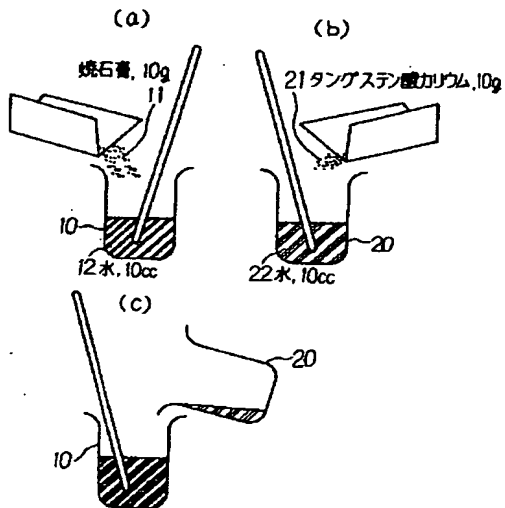
12 水

20 容器

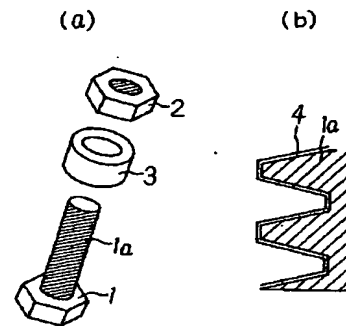
21 タングステン酸カリウム

\* 22 水

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C10N 10:12

20:00

40:36

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

A